

Лекция 4. Химическая термодинамика

Основные понятия

- Предметом классической термодинамики является изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходами энергии между телами в форме теплоты и работы.
- Химическая термодинамика рассматривает энергетические аспекты различных процессов и определяет условия их самопроизвольного протекания.

Мир / "среда"

СИСТЕМА

A diagram consisting of a large white rectangle with a black border. Inside the rectangle, on the left, is the text "Мир / 'среда'". On the right is a gray oval with a dashed black border, containing the word "СИСТЕМА".

- *Объектом изучения в термодинамике является термодинамическая система.*
- *Системой называют отдельное тело или группу тел, фактически или мысленно отделенных от окружающей среды.*
- *Окружающая среда – это все, что находится в прямом или косвенном контакте с системой.*

Классификация систем

- по однородности: *гомогенные* и *гетерогенные*;
- в зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы:



- по состоянию: *равновесные*, *стационарные* и *переходные*.

- **Т/д равновесное состояние**
характеризуется постоянством всех свойств во времени и отсутствием потока вещества и энергии в системе.
- **Стационарное состояние**
характеризуется постоянством свойств во времени и непрерывным обменом веществом и энергией между системой и окружающей средой.
- **Переходное состояние**
характеризуется изменением свойств системы во времени.

- Совокупность всех физических и химических свойств системы называют состоянием системы.
- Его характеризуют термодинамическими параметрами, которые бывают:
- *Интенсивными* — это такие свойства, которые не зависят от массы и которые выравниваются при контакте систем (температура, давление, плотность, концентрация, химический потенциал).
- Свойства системы, зависящие от массы, называют *экстенсивными* (объём, масса, теплоёмкость, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы).

Термодинамические процессы

- *Если в системе в течение некоторого времени изменяется хотя бы один из термодинамических параметров, то это означает протекание термодинамического процесса:*
- Изотермический ($t = \text{const}$)
- Изохорический ($V = \text{const}$)
- Изобарический ($p = \text{const}$)

Внутренняя энергия

- Внутренняя энергия (U) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему.
- Измерить U нельзя, поскольку невозможно лишить материю движения. Можно оценить лишь изменение внутренней энергии (ΔU): $\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$
- Внутренняя энергия — функция состояния, т.е. не зависит от пути процесса, а только от начального и конечного состояния.
- Экстенсивная величина [Дж/моль].

Теплота и работа

- *Теплота* (Q) - неупорядоченный (хаотический) вид передачи энергии.
- *Работа* (W) - упорядоченный (организованный) вид передачи энергии.
- Интенсивные параметры. Измеряются в Дж/моль.
- Работа и теплота связаны с процессом и являются функциями процесса, зависят от пути процесса.



Первое начало термодинамики

Формулировки

- 1. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, переход ее из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.
- 2. Энергия изолированной системы постоянна.
- 3. Вечный двигатель первого рода невозможен, под которым подразумевается машина, производящая работу без затраты энергии.

- Математический вид:

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V,$$

где Q - количество сообщенной системе теплоты; ΔU - приращение внутренней энергии; W – работа ($p\Delta V$ – работа расширения), совершаемая системой.

- Т.е. количество теплоты, подведенное к системе, идет на изменение внутренней энергии и на совершение работы.

Первый закон термодинамики в применении к некоторым процессам

1. Изотермические процессы. $T = \text{const}$.

$$Q = \Delta U + W$$

Т.к. $U = \text{const}$, то $\Delta U = 0$. Тогда: $Q_T = W$.

2. Изохорные процессы. $V = \text{const}$.

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

Т.к. $V = \text{const}$, то $\Delta V = 0$. Тогда $Q_V = \Delta U$.

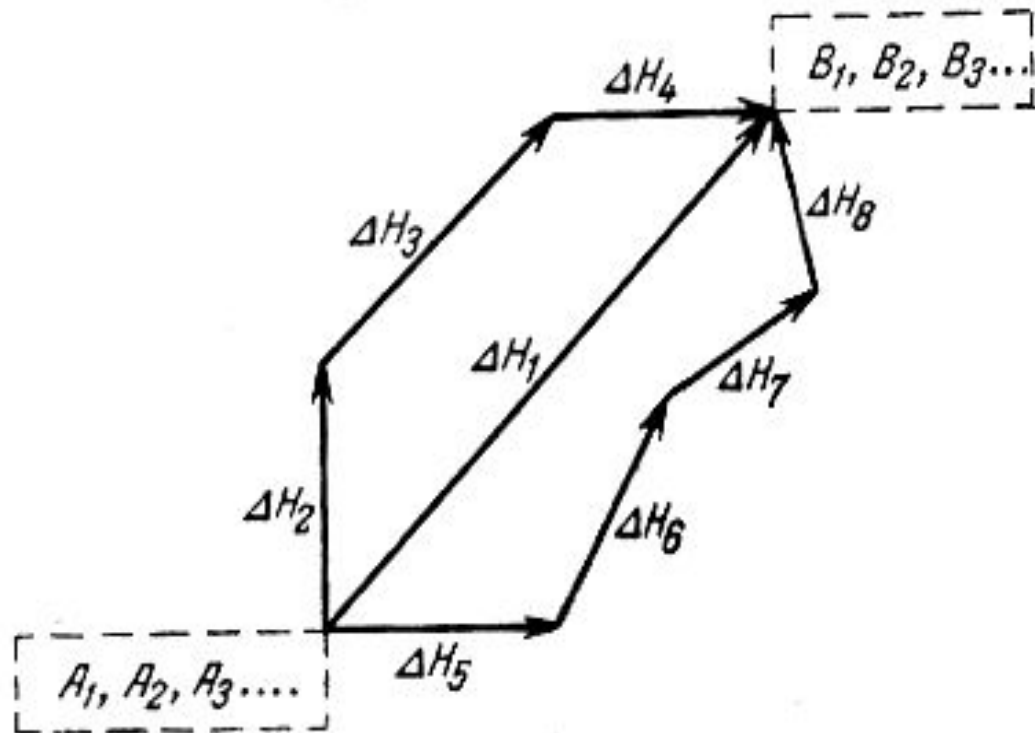
3. Изобарные процессы. $p = \text{const}$.

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H.$$

Закон Гесса

Тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Г.И.Гесс (1836 г.)-
проф. Горного Института
(Петербург)



Следствия из закона Гесса.

- 1. $\Delta H_{r 298} = \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{прод})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{исх})}^0$
- *Стандартной энтальпией образования соединения называют изменение энтальпии (или тепловой эффект) в процессе образования одного моля данного вещества из простых веществ в стандартных условиях.*
- Стандартные энтальпии образования простых веществ в устойчивом агрегатном состоянии равны нулю.

- $$2. \Delta H_{r 298} = \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{исх})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f 298(\text{прод})}^0$$
- *Стандартной энтальпией сгорания называют изменение энтальпии в процессе полного сгорания в атмосфере кислорода одного моля вещества до высших оксидов в стандартных условиях при выбранной температуре.*
- Стандартные энтальпии сгорания высших оксидов в устойчивых состояниях равны нулю.


Стандартные условия - вещества в стандартных состояниях

~~ΔH^0 - "дельта аш. нулевое"~~

ΔH_{T}^0 - "дельта аш стандартное при T (K)"

Стандартные условия:
 устойчивая модификация (ж.тв.)
 гипотетич. состояние ид. газа (газы)
 1 атм. = 101325 Па
 любая температура (обычно 298.15K)

Нормальные условия:
 1 атм. = 101325 Па
 0°C = 273.15K



Второе начало термодинамики

- I закон термодинамики дает данные лишь о тепловыделении и говорит о превращении одной формы энергии в другую.
- Второй закон термодинамики дает возможность определить направление самопроизвольного процесса и пределы его протекания.
- В термодинамическом смысле, *самопроизвольный* – это такой процесс, который совершается без внешних воздействий на систему.

Новая функция состояния:

- *энтропия (S , Дж/моль·К) – мера беспорядка системы. Является критерием направленности процессов в изолированной системе: самопроизвольные (необратимые) процессы происходят в направлении увеличения энтропии системы: $dS > 0$.*

Формулировки второго закона термодинамики:

- - *Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему (Клаузиус).*
- - *Осуществление вечного двигателя второго рода невозможно. Под вечным двигателем второго рода подразумевают тепловую машину, превращающую всю теплоту в работу, т.е. без передачи части ее холодильнику (В. Оствальд).*

Термодинамические потенциалы

критерием направленности процессов в открытой и закрытой системах являются термодинамические потенциалы:

энергия Гиббса ($\Delta G_{T,p} < 0$) и

энергия Гельмгольца ($\Delta A_{T,v} < 0$).

Расчет энергии Гиббса:

1)

$$\Delta G_{p-ции T,p}^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_{i, прод}^0 - \sum_i \nu_i \Delta G_{i, исх}^0$$

2) По уравнению Гиббса – Гельмгольца:

3) По уравнению изотермы (с.у.):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$$

- *Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называются экзэргоническими реакциями.*
- *Биохимические реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, называются эндэргоническими, и они не возможны без внешнего подвода энергии.*
- *В живых организмах эндэргонические реакции происходят за счет их сопряжения с экзэргоническими реакциями.*



Кинетика и катализ

1. Какие процессы могут происходить? (т.д.)
2. Происходит ли процесс в данных условиях?
Как происходят процессы, *которые* происходят?

$\Delta G < 0$ (необходимо, но не достаточно)



Кинетика — это учение о скоростях различных процессов и механизме их протекания.

ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.

- Скорость химической реакции – изменение количества вещества вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени в единице объема или на единицу площади:*

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

Закон действующих масс для скоростей

- *Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций всех реагентов в соответствующих степенях:*

для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$v = k \cdot C_A^{\gamma_a} C_B^{\gamma_b}$$

где k — константа скорости реакции, зависящая от природы реагентов, механизма и температуры реакции. Физический смысл k : равна скорости при единичных концентрациях реагентов.

- **Молекулярность реакции** определяется числом молекул (частиц), участвующих в элементарном акте реакции.
- По молекулярности различают реакции:
- **Одномолекулярные:** $A \rightarrow B$;
- **Бимолекулярные:** $2A \rightarrow B$; $A + B \rightarrow C$;
- **Тримолекулярные:** $3A \rightarrow B$; $A + 2B \rightarrow C$.

Если реакция протекает через **несколько** последовательных гомогенных или гетерогенных элементарных стадий, то понятие “молекулярность” вынуждены заменять на формальный показатель при концентрациях реагентов (“порядок реакции”).

-кинетическое уравнение = закон действующих масс (только) для элементарных стадий

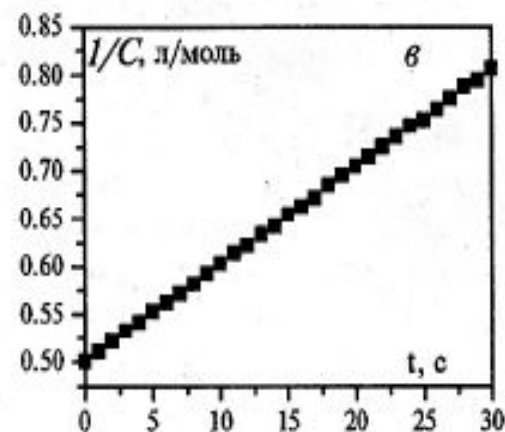
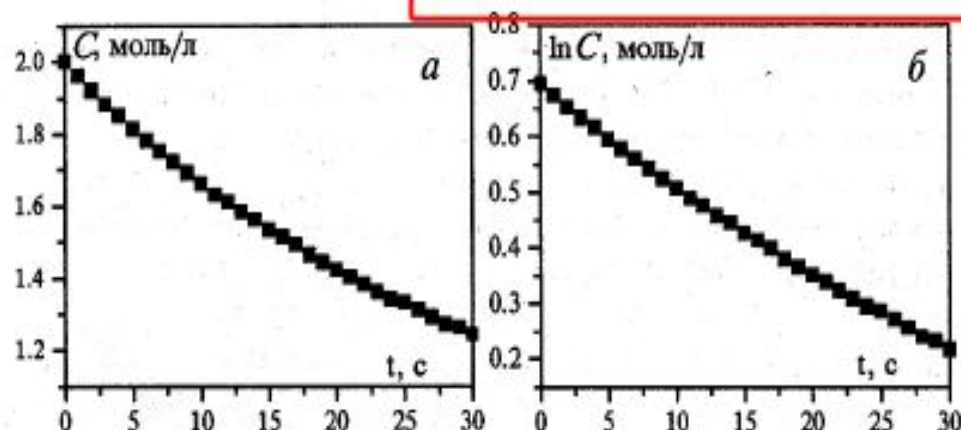
-молекулярность – целое число

-порядок реакции может быть дробным (особенно для гетерогенных и сложных реакций)

-молекулярность < 3

-порядок реакции может быть > 3

| Порядок реакции | Кинетическое уравнение | Координаты спрямления | Период полупревращения | Размерность k |
|-----------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| 0 | $-dc/dt = k$ | $c - t$ | $c_0 / 2k$ | моль/лс |
| 1 | $-dc/dt = kc$ | $\ln c - t$ | $\ln 2 / k$ | с ⁻¹ |
| n | $-dc/dt = kc^n$ | $1/c^{n-1} - t$ | $(2^{n-1} - 1) / k(n-1)c_0^{n-1}$ | (л/моль) ⁿ⁻¹ с ⁻¹ |



Кинетические кривые для реакции второго порядка в координатах спрямления для реакции нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка


$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$k_3 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$$

Методы определения порядка реакции

- метод **подстановки** – подстановка данных в **уравнения** 1, 2, 3 и пр. порядков, так чтобы $k = \text{const}$
- **графический** метод - **линеаризация**: $\log(c) - t$, $1/c - t$, $1/c^2 - t$, ...
- метод определения **периода полураспада** - времени, в течение которого концентрация исходных веществ **уменьшается в 2 раза** (в общем случае - в n раз)



Зависимость скорости реакции от температуры

Правило Вант – Гоффа:

При обычных температурах ($T < 373 \text{ K}$) с повышением ее на каждые 10° , скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза:

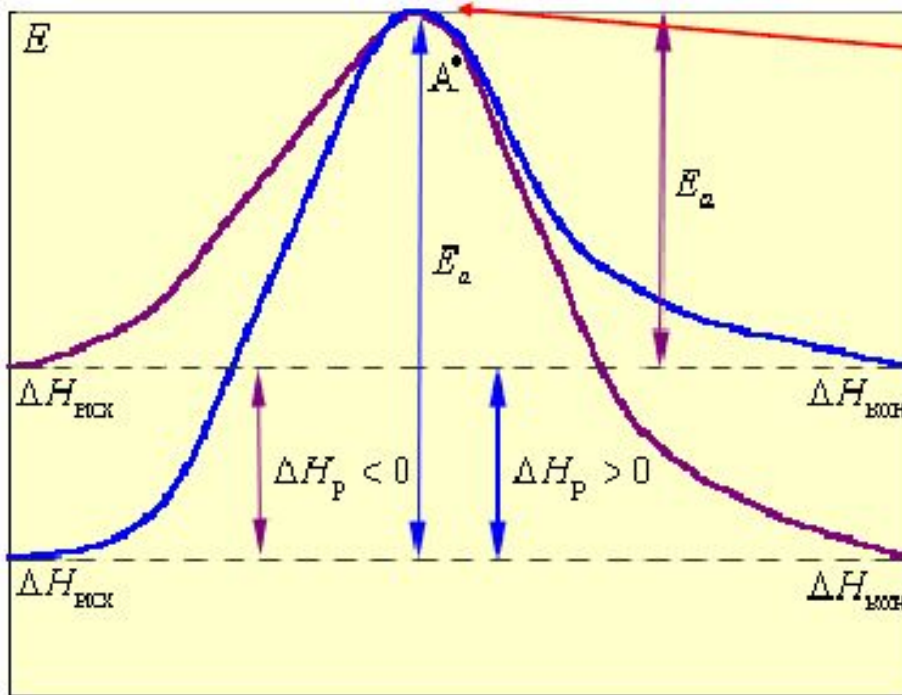
$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$k_{t_2} = k_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где $\gamma = 2 \div 4$ (температурный коэффициент).

Энергетическая диаграмма

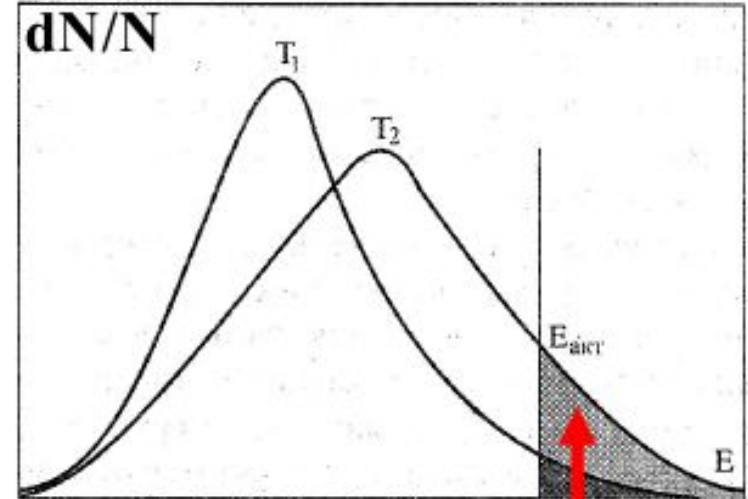
(энергетический профиль реакции)



Координата реакции

- Экзотермическая
- Эндотермическая

$E_a = 100 \text{ кДж/моль} \sim 5000^\circ\text{C!}$
("горячие молекулы")



N^*/N – доля
активных молекул
 $\ln(N^*/N) = -E_a/RT$

Энергия активации

При протекании реакции реагируют только те из столкнувшихся молекул, которые обладают энергией выше некоторого уровня – *барьерной энергии* E_B .

Энергия активации $E_{ак}$ – величина, показывающая тот необходимый избыток энергии свыше средней, которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была возможной.

Энергия активации зависит

- от природы реагирующих веществ,
- **но не зависит от температуры.**

С повышением температуры увеличивается доля активных молекул.

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Катализ

- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Катализатор:

- участвует в реакции, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **НЕ расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации
- НЕ влияет на термодинамические характеристики катализируемой реакции (ΔH , ΔS , ΔG , константу равновесия)

Основные качества катализаторов:

1) активность, 2) селективность, 3) устойчивость

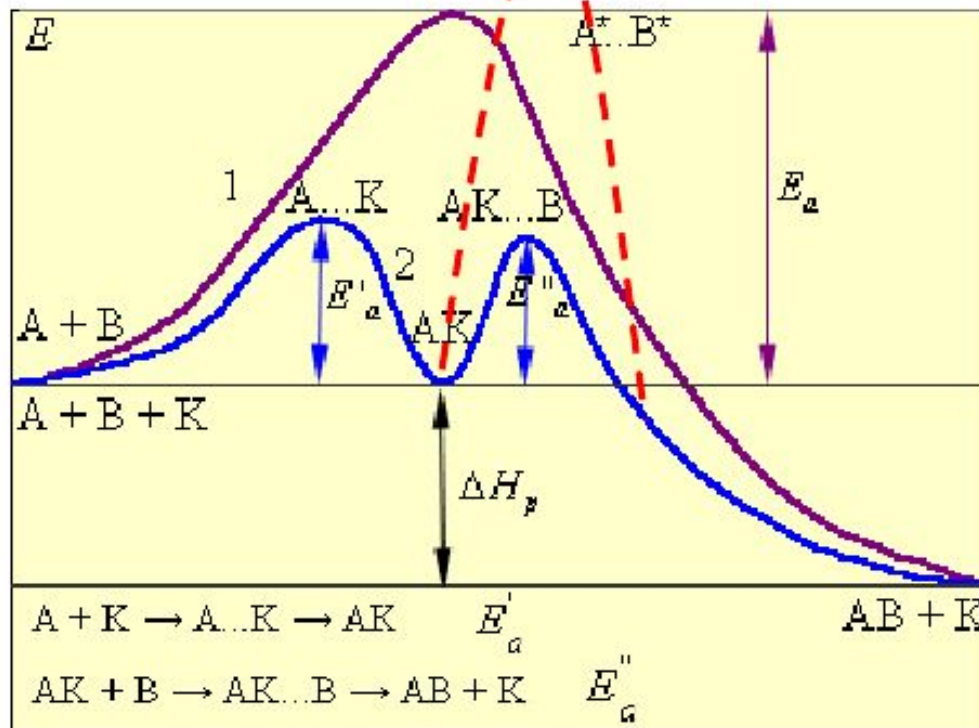
Катализ бывает:

- **Положительный и отрицательный**, (когда скорость реакции уменьшается, в таком случае *катализатор* называют *ингибитором*).
- **Гетерогенный** (когда реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах) и **гомогенный**.
- **Автокатализ** - когда катализатором служит одно из исходных веществ, или один из продуктов реакции.

Механизм катализа

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$



Координата реакции

Ферментативный катализ

- катализ биохимических процессов (пищеварение, брожение спиртов, биологическое окисление).
- Ферменты — это белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в живых системах.

Специфические свойства ферментов

- **Размер.** Относительная молекулярная масса ферментов составляет от 10^5 до 10^7 , поэтому ферменты выделяют в самостоятельный класс ультрамикроретерогенных катализаторов.
- **Высокая каталитическая эффективность.** Каталитическая активность ферментов превышает активность других катализаторов в тысячи раз.
- Например, 1 моль фермента алкогольдегидрогеназы за 1 с при температуре 25°C способствует превращению 720 моль этанола в уксусный альдегид. Промышленный катализатор (1 моль) за 1 с даже при температуре 200°C позволяет окислить только 1 моль этанола.

- **Высокая специфичность.** Под специфичностью фермента понимается его свойство изменять скорость реакций одного типа и не влиять на многие другие реакции, протекающие в клетке.
- **Необходимость строго определенных условий:**
определенная температура (36 – 38 ° C)
и определенное значение pH.

- Кинетика ферментативного катализа описывается уравнением:

$$v = \frac{V_{max} C_S}{C_S + K_M}$$

Уравнение Михаэлиса – Ментен.

- Величина V_{max} – это максимальная скорость реакции ; K_M – константа Михаэлиса, численно равна такой концентрации субстрата, при которой скорость ферментативной реакции равна половине максимальной ($V_{max/2}$).
- Величина K_M для данной ферментативной реакции зависит от типа субстрата, рН реакционной среды, температуры и концентрации фермента в системе.